
(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020011563 A
(43)Date of publication of application: 09.02.2002

(21)Application number: 1020000044901
(22)Date of filing: 02.08.2000

(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.
(72)Inventor: CHOI, SU SEOK
CHOI, YUN SEOK
HWANG, DEOK CHEOL
JUNG, YONG JU
KIM, JU SEOK
LEE, JE WAN

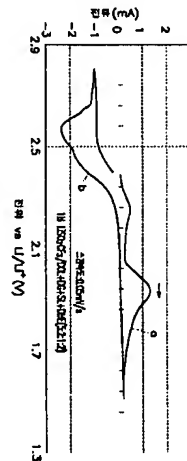
(51)Int. Cl. H01M 10/36

(54) LITHIUM-SULFUR BATTERY SHOWING FAST ELECTROCHEMICAL REACTION

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a lithium-sulfur battery showing a fast electrochemical reaction and having excellent discharge property, which contains an electrolyte containing a lithium salt, a weak polar solvent, and a strong polar solvent.

CONSTITUTION: The lithium-sulfur battery comprises: a cathode containing lithium metal or lithium alloy as a cathode active material; an anode containing an anode active material and an electrically conductive material and additionally a first additive such as an inorganic compound, an organic compound, and an electroactive substance or a second additive such as transition metal, IIIA and IVA group metal, and etc., wherein the anode active material contains at least one sulfur material selected from the group consisting of sulfur atom, Li_2Sn ($n \geq 1$), an organic sulfur compound, and a carbon-sulfur polymer; the electrolyte containing the lithium salt such as lithium trifluoromethanesulfonimide, the weak polar solvent such as xylene and tetrahydrofuran, and the strong polar solvent such as hexamethyl phosphoric triamide. When the lithium-sulfur battery is reduced, a first reduction peak of a cyclic voltammetry is shown at 2.4-2.0V at a scan speed of less than 0.1mV/s.



COPYRIGHT KIPO 2002

Legal Status

Date of final disposal of an application (20020930)

Patent registration number (1003588090000)

Date of registration (20021016)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H01M 10/36	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2002-0011563 2002년02월09일
(21) 출원번호	10-2000-0044901	
(22) 출원일자	2000년08월02일	
(71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사, 김순택 대한민국 442-390 경기 수원시 팔달구 신동 575번지	
(72) 발명자	정용주 대한민국 305-503 대전광역시유성구송강동송강마을아파트202동602호 최윤석 대한민국 330-090 충청남도천안시쌍용동일성아파트507동401호 최수석 대한민국 330-220 충청남도천안시백석동현대아파트105동1002호 이제완 대한민국 330-050 충청남도천안시영성동47-24 황덕철 대한민국 330-300 충청남도천안시성성동508번지 김주석 대한민국 330-300 충청남도천안시성성동508번지	
(74) 대리인	유미특허법인 김은진	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지	

요약

본 발명은 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 이 리튬-황 전지는 리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극, 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극 및 리튬염과 약한 극성 용매 및 강한 극성 용매의 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함한다. 상기 리튬-황 전지를 환원시, 0.1 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 번째 환원 피크가 2.4 ~ 2.0 V 전압에서 나타난다. 상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물, R_1OR_2 (R_1 및 R_2 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와 $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2$, $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2$

OR_3 , $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2$, $\text{R}_1(\text{CO}_2$

$)_n\text{R}_2\text{OR}_3$, $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ ($n \geq 1$, R_1 , R_2

, R_3 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함한다.

대표도

도1

색인어

리튬황전지, 전해질, 빠른 전기화학 반응

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 리튬-황 전지의 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur combination)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입 및 탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지로서, 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

상기 리튬-황 전지에서 전해액으로는 폴리설파이드를 용해할 수 있는 물질을 사용한다.

미국 특허 제 6,030,720 호(PolyPlus Battery사)에는 리튬-황 전지용 전해액으로 $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ (n 은 2 내지 10이고, R_1

및 R_2 는 알킬 또는 알콕시기이다)의 화합물을 주용매로, 주게-수(donor number)가 15 이상인 용매를 공용매로 포함하는 복합 용매가 기술되어 있다. 또한, 크라운 에테르, 크립탄드(cryptand), 도너 용매(donor solvent) 중 적어도 하나를 가진 용매를 포함하는 액체 전해액이 기술되어 있다. 아울러, 상기 리튬-황 전지를 방전한 후, 결과적으로 캐소라이트(catholyte)가 되는 전해액이 기술되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 충전 특성이 우수한 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극; 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극; 및 리튬염과 약한 극성 용매 및 강한 극성 용매의 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함하는 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지를 제공한다.

상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물, R_1OR_2 (R_1 및 R_2 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매 및 비극성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와 $R_1(CO)_nR_2$

, $R_1(CO)_nR_2OR_3$, $R_1(CO_2)_nR$

, $R_1(CO_2)_nR_2OR_3$, $R_1(CH$

$_2CH_2O)_nR_2$ ($n \geq 1$, R_1 , R_2 , R_3 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함한다.

상기 리튬-황 전지를 방전시키면, 양극에서 폴리설파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)나 설파이드(S^{-2})가 생성되어 전해액에 용해된 상태로 존재한다. 하지만 국부적으로 이들의 농도가 전해질에 대한 용해도를 초과할 경우 침전 현상이 일어날 수 있다. 양극 활물질 중의 하나인 황 원소의 전해질에 대한 용해도는 0.5 mM 이상이 바람직하고, 높은 용량의 전지 제조를 위해서는 폴리설파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)의 황 원소(atomic sulfur) 농도는 적어도 2 M 이상이 바람직하다.

상기 리튬-황 전지를 환원(방전)시키면 첫 환원 반응시 0.1 mV/s의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry)의 첫 번째 환원 피크가 2.4~2.0 V 전압에서 나타나고, 두 번째 환원 피크는 2.2~1.7 V 전압에서 나타나며, 첫 산화 피크는 1.8 V 전압 이상에서 나타난다.

상기 양극은 무기 화합물, 유기 화합물 및 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 전기활성 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 또는 폴리설파이드나 황의 전기화학 반응을 촉진시키기 위하여 전이 금속, IIIA족 금속, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명은 빠른 산화환원 반응(redox reaction)을 보이는 리튬-황 전지에 관한 것이다. 리튬-황 전지는 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 생성하는 전지이므로, 산화환원 반응이 빠르게 일어나면, 전지의 고출 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 리튬-황 전지의 가장 큰 문제점으로 부각되고 있는 충전 특성과 효율을 향상시킬 수 있다.

본 발명에서는 리튬-황 전지의 산화환원 반응을 촉진시키기 위해 다음과 같이 크게 세가지 방법을 사용하였다. 첫째, 폴리설파이드의 전기화학 반응을 촉진시키는 첨가제를 이용하는 방법이다. 둘째, 황, 리튬 설파이드, 리튬 폴리설파이드를 잘 용해시키는 전해질을 이용한다. 황은 비극성 물질이고, 나머지는 이온성 화합물이기 때문에 전해질의 주요 용매로 약한 극성 비양성자성 용매와 강한 극성 비양성자성 용매의 혼합 용매를 사용한다. 셋째, 안정한 도전망(interconnected electric matrix)을 가진 양극을 만든다. 이를 위해서는 전해질에 잘 녹지 않는 바인더의 사용이 요구된다.

상술한 세 가지 방법을 좀 더 자세히 기술하면, 먼저 전기화학 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매로 첫째, 산화환원 반응시 생성물과 착물(complex)을 형성하여 생성물을 안정화시킬 수 있는 제 1 첨가제를 사용하거나 둘째, 황으로의 전자 전달을 촉진시키거나 또는 폴리설파이드와 화학적으로 반응하여 결과적으로 전기화학 반응을 빠르게 하는 제 2 첨가제를 사용한다. 상기 제 1 첨가제로는 폴리설파이드와 착물을 만들거나 동일상 화학반응(Homogeneous chemical reaction)이 커플된(coupled) 전기화학 반응을 할 수 있는 무기 또는 유기 화합물, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌 또는 이들의 유도체인 전기적 활성 폴리머 등을 촉매로 사용할 수 있다. 또한, 제 2 첨가제로는 전이 금속, IIIA족 금속, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금 중 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 전이 금속으로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 금속으로는 Al, Ga, In, Tl 등이 포함되고 상기 IVA족 금속으로는 Si, Ge, Sn, Pb 등이 포함된다.

리튬-황 전지에서 전해질은 지지 전해액(supporting electrolyte)인 리튬염과 유기 용매를 포함한다. 이 유기 용매는 황 원소(S_8)와 폴리설파이드(S_n^{-1}

, S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)를 잘 용해하여야 하고, 리튬 음극과는 친화성이 좋아야 한다. 이론적으로 완전히 산화된 상태(fully oxidized state)인 황 원소는 비극성 물질이므로 비극성 용매나 약한 극성 용매에 녹는다. 황 원소의 방전 생성물인 폴리설파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)나 설파이드(S^{2-}

)의 황 산화수는 0 보다 크고 -2 보다 작다[이때, 산화수는 (전하량/ 황 사슬 길이(sulfur chain length)로 정의한다]. 황의 산화수가 0 에 가까운 폴리설파이드는 약한 극성 용매에도 용해되리라 예상되지만 황의 산화수가 -1 이상의 폴리설파이드를 용해시키기 위해서는 반드시 강한 극성 용매가 요구된다. 따라서 넓은 산화수 범위의 폴리설파이드를 용해시키기 위해서는 기본적으로 약한 극성용매와 강한 극성용매를 포함하는 혼합용매를 전해액으로 사용하는 것이 요구된다. 일반적으로 폴리설파이드의 용해도가 높을수록 전지의 방전 용량은 크다. 리튬-황 전지가 높은 용량과 좋은 수명을 가지기 위해서는 방전 중에 형성될 수 있는 침전상태의 폴리설파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2}

, 여기서 $n \geq 2$)나 설파이드(S^{2-})가 충전 시에 전기화학 반응에 참여할 수 있도록 하는 적절한 유기 전해액의 선택이 필수적이다. 특히 충전시 빠른 산화 반응이 일어나 결과적으로 낮은 전압에서 충전이 이루어지는 전해액이 요구된다.

본 발명에서는 이러한 전해질의 용매로 약한 극성 용매(weak polar solvent)와 강한 극성 용매(strong polar solvent)의 혼합 용매를 사용한다. 약한 극성 용매로는 아릴 화합물, 사이클릭 화합물과 N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물, R_1OR_2 (R_1 및 R_2 는 알킬이며, 사이클릭 에테르 또는 비환형 에테르 형태임), 비환형 카보네이트(acyclic carbonate), 유전 상수(dielectric constant)가 15보다 작은 용매, 황 원소(elemental sulfur)를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매(aprotic solvent)를 포함한다. 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디옥솔란, 테트라하이드로퓨란, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔 등을 들 수 있다. 강한 극성 용매로는 $R_1(CO)_nR_2$, $R_1(CO)_nR_2$

OR_3 , $R_1(CO_2)_nR_2$, $R_1(CO_2)$

$)_nR_2OR_3$, $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ ($n \geq 1$, R_1 , R_2

, R_3 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매나 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매를 포함한다. 약한 극성 비양성자성 용매로는 아릴 화합물, 사이클릭 화합물과 N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물, R_1OR_2 (R_1 과 R_2 는 알킬이며, 사이클릭 에테르 또는 비환형 에테르), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 비극성 용매를 포함한다. 강한 극성 용매로는 $R_1(CO)_nR_2$, $R_1(CO)_nR_2OR$

$_3$, $R_1(CO_2)_nR_2$, $R_1(CO_2)$

$_nR_2OR_3$, $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$

($n \geq 1$, R_1 , R_2 및 R_3 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알킬닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매나 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매를 사용한다. 공용매로

루이스 염기 역할을 하는 용매가 사용된다. 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리 아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), γ -부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-에틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설펜, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설펜사이드 등을 들 수 있다.

또한, 공용매로 루이스 염기 역할을 하는 용매를 더욱 사용할 수 있다. 공용매인 루이스 염기의 구체적인 예로는 헥사메틸포스포릭 아마이드, 피리딘, N,N-디에틸아세트아마이드, N,N-디에틸포름아마이드, 디메틸설펜사이드, 테트라메틸우레아, N,N-디메틸아세트아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, N,N,N',N'-테트라에틸설펜아마이드, 테트라메틸렌디아민, 테트라메틸프로필렌디아민 또는 펜타메틸디에틸렌트리아민을 들 수 있다.

상기 지지 전해염인 리튬염으로는 리튬 트리플루오로메탄설펜아마이드(lithium trifluoromethanesulfonimide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate), LiPF_6 또는 LiBF_4 등을 사용한다.

산화환원 반응을 촉진시키기 위한 세 번째 방법인 안전망(interconnected electric matrix)은 도전재나 집전체에서 환원(방전)시 전자가 용액 중에 녹아있는 황이나 폴리설파이드로 전달되거나 산화(충전)시 전자를 도전재나 집전체로 받아들여 전기화학 반응이 일어나는 것이기 때문에 매우 중요하다. 이를 위해서는, 양극 슬러리를 제조하는데 사용되는 바인더의 전해액에 대한 특성이 중요한데 적어도 용해되거나 스웰링(swelling)이 심각하게 일어나서는 안된다. 안정적인 도전망을 가진 양극 제조는 전지의 수명과도 밀접한 관계가 있다. 이러한 특성을 만족시킬 수 있는 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블렌드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 리튬-황 전지에서 양극으로는 황 계열 물질인 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기황 화합물(organosulfur compound) 또는 탄소-황 폴리머 $[(\text{C}_2\text{S}_x)_n]$, 여기서 $x=2.5-50$, $n \geq 2$ 하나 이상을 사용할 수 도 있다. 상기 양극은 또한 무기 화합물, 유기 화합물 및 폴리 아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 전기활성 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 첨가제를 더욱 포함할 수 도 있다. 또는 폴리설파이드나 황의 전기화학 반응을 촉진시키는 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금 중 하나 이상의 제 2 첨가제를 더욱 포함할 수 도 있다. 상기 전이 금속으로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 금속으로는 Al, Ga, In, Tl 등이 포함되고 상기 IVA족 금속으로는 Si, Ge, Sn, Pb 등이 포함된다.

본 발명의 양극은 황 화합물, 또는 선택적으로 제 1 또는 제 2 첨가제와 함께 양극 극판 내에서 전자가 원활하게 이동하도록 하기 위한 전기 전도성 도전재를 더욱 포함한다. 상기 도전재로는 특히 한정하지 않으나, 카본(예: 상품명: 슈퍼-P), 카본 블랙과 같은 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시킬 수 있는 바인더를 더욱 포함할 수 있으며, 그 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블렌드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 양극을 제조하기 위해서는 먼저, 슬러리를 제조하기 위한 용매에 바인더를 용해시킨 다음, 도전재를 분산시킨다. 슬러리를 제조하기 위한 용매로는 황-화합물, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 대표적으로는 아세토니트릴, 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알콜 등을 사용할 수 있다. 다음으로 황-화합물인 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기-황 화합물, 탄소-황 폴리머 중에서 하나 이상을 선택하여 또는 선택적으로 제 1 또는 제 2 첨가제와 함께, 상기 도전재가 분산된 슬러리에 다시 균일하게 분산시켜 양극 슬러리를 제조한다. 슬러리에 포함되는 용매, 황-화합물 또는 선택적으로 제 1 또는 제 2 첨가제의 양은 본 발명에 있어서 특별히 중요한 의미를 가지지 않으며, 단지 슬러리의 코팅이 용이하도록 적절한 점도를 가지면 충분하다.

이와 같이 제조된 슬러리를 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 양극 극판을 형성한 후 이를 전지 조립에 사용한다. 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극 극판의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅하면 충분하고, 상기 집전체로는 특히 제한하지 않으나 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용하면 더욱 바람직하다. 탄소가 코팅된 Al 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다.

본 발명의 리튬-황 전지는 음극으로 리튬 금속 또는 리튬/알루미늄 합금과 같은 리튬 합금 전극을 사용한다. 또한, 리튬-황 전지를 충전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황을 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수 도 있다.

리튬-황 전지에서, 상기 극판의 기공도는 전해액의 함침량과 관련이 있으므로 매우 중요하다. 기공도가 너무 낮으면 국부적으로 방전, 이 일어나에 따라 리튬 폴리설파이드의 농도가 매우 높아져 침전이 너무 쉽게 형성됨에 따라 황의 이용율이 떨어질 가능성이 매우 높고, 기공도가 너무 높으면 함체밀도가 낮아져 높은 용량의 전지를 제조하기 힘들다. 바람직한 양극 극판의 기공도는 전체 양극 극판 부피의 1 % 이상, 더욱 바람직하게는 5 % 이상, 가장 바람직하게는 5 내지 30 %이다.

상술한 구성의 본 발명의 리튬-황 전지의 전기화학적 거동은 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 분석법을 통해서도 측정되었다. 사이클릭 볼타메트리는 전지를 OCV(open circuit voltage)에서 1.5 내지 1.8 V까지 네가티브(negative) 방향으로 전압을 스캔한 후, 1.5 내지 1.8 V에서 2.4 내지 3.0 V까지 포지티브(positive) 방향으로 전압을 스캔한 다음, 다시 2.4 내지 3.0 V에서 처음 OCV까지 네가티브 방향으로 전압을 스캔하여 측정한다. 이때, 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)은 2 V/초~0.0001 mV/초 사이의 다양한 스캔속도에서 얻었다.

산화 환원 피크를 측정한 결과, 본 발명의 리튬-황 전지는 첫 환원시(방전) 0.1 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 환원 피크가 2.4~2.0 V 전압에서 나타나며, 두 번째 환원 피크는 2.2~1.7 V 전압에서 나타나고, 첫 산화 피크는 1.8 V 전압 이상에서 나타난다.

본 발명의 리튬-황 전지를 방전시키면, 양극에서 폴리설파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)나 설파이드(S^{2-})가 생성되어 전해액에 용해된 상태로 존재한다. 하지만 국부적으로 이들의 농도가 전해질에 대한 용해도를 초과할 경우 침전현상이 일어날 수 있다. 상기 리튬-황 전지의 양극 활물질은 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머 중에서 하나 이상의 황 계열 물질로 되어있고, 이들 활물질은 전지 내에서 고체 또는 전해질에 용해된 상태로 존재한다. 이때, 양극 활물질로 황 원소를 사용하는 경우에는 전해질에 5 mM 이상 용해되며, 황 원소(atomic sulfur) 농도를 측정하면, [S]는 2 M 이상이다. 상기 황 원소 농도 [S]란, 황이 S_6^{2-} 의 형태로 존재하는 것을 모두 S의 농도로 계산한 값을 말한다. 예를 들어 설명하면, 1 M S_6^{2-} 의 황 원소 농도 [S]는 6 M이 된다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예 일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

황 원소 60 중량%와 도전재로 슈퍼-P 20 중량% 및 바인더로 폴리(비닐 아세테이트) 20 중량%를 아세토니트릴 용매에서 혼합하여 리튬-황 전지용 양극 혼합 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 조성물을 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하고, 슬러리 코팅된 전류 집전체를 12시간 이상 진공 하에서 건조하여 양극판을 제조하였다. 양극판과 진공 건조된 세퍼레이터를 글로브 박스로 옮기고, 양극판 위에 1 M $LiSO_3CF_3$ 가 용해된 디옥솔란(DOL), 디메톡시에탄(DME), 디글라임(DG) 및 설폴란(SL)(5 : 2 : 2 : 1 부피비) 혼합 전해액을 적당량 떨어뜨렸다. 세퍼레이터를 상기 양극판 위에 놓고, 전해액을 조금 더 더하였다. 그 위에 음극으로 리튬 전극을 얹고, 이 셀을 조립하였다.

조립된 전지를 OCV에서 1.5 V까지 네가티브(negative) 방향으로 전압을 스캔한 후, 1.5 V에서 2.8 V까지 포지티브(positive) 방향으로 전압을 스캔한 다음, 다시 2.8 V에서 처음 OCV까지 네가티브 방향으로 전압을 스캔하였다. 이때, 스캔 속도는 0.05 mV/초로 하였다.

상기 실시예 1의 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)을 도 1에 나타내었다. 도 1에서, a는 환원 피크를 나타내며, b는 산화 피크를 나타낸다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 리튬-황 전지는 첫 번째 환원 피크가 약 2.3 V 전압에서, 두 번째 환원 피크가 약 1.9 V 전압에서 나타나며, 첫 번째 산화 피크가 약 2.6 V 전압에서 나타남을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 리튬-황 전지는 산화환원 반응이 빠르게 일어남에 따라 전지의 고율 특성이 향상되고, 특히 리튬-황 전지의 큰 문제점을 부각되고 있는 충전 특성을 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극;

황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극; 및

리튬염과 약한 극성 용매 및 강한 극성 용매의 유기 용매를 포함하는 전해질

을 포함하는 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지로서,

상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물, R_1OR_2 (R_1 및 R_2 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와 $R_1(CO)_nR_2$, $R_1(CO)_nR_2$

OR_3 , $R_1(CO_2)_nR_2$, $R_1(CO_2$

$)_nR_2OR_3$, $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ ($n \geq 1$, R_1 , R_2

, R_3 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알킬닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매 및 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함하는 것이며,

상기 리튬-황 전지를 환원시, 1.0 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 번째 환원 피크가 2.4~2.0 V 전압에서 나타나는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 양극은 무기 화합물, 유기 화합물 및 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 전기활성 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 첨가제 또는 전이 금속, IIIA, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 첨가제를 더욱 포함하는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 고체 또는 전해액에 용해된 상태인 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 전해질은 루이스 산이나 루이스 염기인 공유매를 더욱 포함하는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설펜이미드, 리튬 트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트, LiPF_6 및 LiBF_4 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머, 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴라스티렌, 이들의 유도체, 이들의 블렌드 및 이들의 코폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 7.

리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극;

황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머((C_2S_x)

n : $x=2.5 \sim 50$, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질, 전기적으로 도전성 물질 및 첨가제를 포함하는 양극 활물질 조성물을 포함하는 양극; 및

리튬염을 포함하고, 방전될 때 양극에서 폴리설파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2}

, 여기서 $n \geq 2$)나 설파이드(S^{2-})가 생성되는 전해질

을 포함하는 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지로서,

상기 리튬-황 전지를 환원시, 0.1 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 두 번째 환원 피크가 2.2~1.7 V 전압에서 나타나고, 첫 번째 산화 피크는 1.8~2.5 V에서 나타나는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 양극은 무기 화합물, 유기 화합물 및 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 전기활성 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 첨가제 또는 전이 금속, IIIA, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 첨가제를 더욱 포함하는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물, R_1OR_2 (R_1 및 R_2 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와 $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2$, $\text{R}_1(\text{CO})$

$_n\text{R}_2\text{OR}_3$, $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2$, $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2\text{OR}_3$, $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}$

$_2\text{O})_n\text{R}_2$ ($n \geq 1$, R_1 , R_2 , R_3 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매 및 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함하는 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 상기 전해질은 루이스 산이나 루이스 염기인 공유매를 더욱 포함하는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 11.

제 8 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설펜이미드, 리튬 트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트, LiPF_6 및 LiBF_4 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 12.

제 8 항에 있어서, 상기 바인더는 상기 바인더는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머, 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 이들의 블랜드 및 이들의 코폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 13.

리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질질을 포함하는 음극;

황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머((C_2S_x)

$n: x=2.5 \sim 50, n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극 활물질 조성물을 포함하는 양극; 및

리튬염을 포함하고 방전될 때 양극에서 폴리설파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)나 설파이드(S^{-2})가 생성되는 전해질

을 포함하는 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지로서,

상기 리튬-황 전지를 환원시, 0.1 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 번째 환원 피크가 2.4~2.0 V 전압에서 나타나고, 두 번째 환원 피크는 2.2~1.7 V 전압에서 나타나며, 첫 번째 산화 피크는 1.8 V 이상에서 나타나고, 상기 황 원소는 전해액에 0.5 mM 이상 용해하며, 상기 전해액에 용해되어 있는 황 원소 농도인 $[\text{S}]$ 는 2 M 이상인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 양극은 무기 화합물, 유기 화합물 및 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 전기활성 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 첨가제 또는 전이 금속, IIIA, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 첨가제를 더욱 포함하는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 15.

제 13 항에 있어서, 상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물, R_1OR_2 (R_1 및 R_2 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와 $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2$, $\text{R}_1(\text{CO})$

$_n\text{R}_2\text{OR}_3$, $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2$, $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2\text{OR}_3$, $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}$

$_2\text{O})_n\text{R}_2$ ($n \geq 1$, R_1 , R_2 , R_3 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매 및 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함하는 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 16.

제 13 항에 있어서, 상기 전해질은 루이스 산이나 루이스 염기인 공용매를 더욱 포함하는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 17.

제 13 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드, 리튬 트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트, LiPF_6 및 LiBF_4 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

청구항 18.

제 13 항에 있어서, 상기 바인더는 상기 바인더는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머, 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 이들의 블랜드 및 이들의 코폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 것인 빠른 전기화학 반응을 보이는 리튬-황 전지.

도면

